

## Epreuve de Travaux Pratiques de Chimie

### Chimie organique

#### DEROULEMENT DE L'EPREUVE

##### Mise en place

Les candidats sont conduits dans une salle où ils sont invités à laisser leurs affaires. Pour l'épreuve, ils n'ont besoin que d'une blouse, d'un stylo et d'une règle. La copie pour rédiger, le papier brouillon ainsi qu'une calculatrice type « collègue » leur sont fournis. Les candidats présentent à l'examineur leur convocation ainsi qu'une pièce d'identité. Un numéro de manipulation leur est alors attribué. Ils sont ensuite conduits par leur examinateur (4 candidats par examinateur) dans le laboratoire où se déroulera l'épreuve.

Chaque candidat dispose d'une paillasse et/ou d'une hotte aspirante. Sur cette paillasse se trouve tout le matériel ainsi que les réactifs, solvants et autres solutions nécessaires pour effectuer la manipulation.

Avant que l'épreuve ne débute, l'examineur donne des explications sur le déroulement de l'épreuve (la durée, le matériel, les réactifs, le rapport et le produit final à rendre) et insiste sur les consignes de sécurité (port des lunettes, de la blouse, des gants de protection, ...). L'examineur remet à chaque candidat une chemise dans laquelle se trouvent un énoncé (titre de la manipulation, schéma de la réaction, mode opératoire) et un questionnaire auquel il répondra par écrit sur sa copie. Une fois ces explications et consignes données, l'épreuve commence pour une durée de 3 heures.

##### Manipulation

Pendant l'épreuve, le candidat travaille de façon autonome. En fonction du protocole qui lui est fourni, il choisit le matériel dont il a besoin, réalise le montage adéquat et utilise les réactifs et les solvants nécessaires. En cas de difficultés pour effectuer son montage, le candidat est autorisé à poser des questions à l'examineur. Celui-ci peut lui donner des indications s'il s'agit d'un problème technique lié à l'utilisation du matériel.

Pendant toute l'épreuve, l'examineur observe le travail du candidat, le choix du matériel et sa façon de l'utiliser, la constitution du montage, sa façon d'exécuter les opérations, le soin qu'il y apporte. L'examineur intervient immédiatement si un problème de sécurité se pose.

A plusieurs reprises pendant l'épreuve, l'examineur interroge oralement le candidat sur sa compréhension des opérations qu'il effectue (leur principe, leur utilité, ...).

A l'issue de l'épreuve, le candidat doit rendre un rapport écrit. Il n'est demandé dans ce rapport que les réponses au questionnaire fourni, rien de plus. Il doit rendre également le produit qu'il a synthétisé. Il n'est pas demandé au candidat de nettoyer la verrerie qu'il a utilisée.

## **EVALUATION**

L'évaluation de la prestation du candidat se traduit par une note sur 20 et se fait en fonction :

- des qualités expérimentales du candidat et des enseignements tirés de l'observation du candidat et des interrogations orales faites ponctuellement pendant l'épreuve ;
- du rapport écrit ;
- du produit final rendu et de sa caractérisation.

## **PROBLEMES FREQUEMMENT RENCONTRES**

### **Qualités expérimentales**

Montages : ils ont plutôt été bien réalisés dans l'ensemble même si on n'insistera jamais assez sur la nécessité de les fixer correctement (on observe encore des ballons suspendus dans le vide au réfrigérant). On constate toutefois de réelles difficultés pour les montages de distillation (la majorité des candidats réalise des montages à reflux et confond colonne de distillation et réfrigérant).

Recristallisation : le principe est mieux compris dans l'ensemble par rapport aux années précédentes. Cependant, les candidats savent rarement quelle quantité de solvant est nécessaire, d'où un volume utilisé trop grand et des rendements faibles. Les notions de dissolution à chaud et cristallisation à froid ne sont pas très claires non plus.

Extraction et lavage : le principe est encore mal compris. La plupart des candidats diluent la phase organique au lieu d'extraire la phase aqueuse. Beaucoup confondent également les phases organique et aqueuse.

Essorage sur Büchner : cette opération de base n'est connue par pratiquement aucun candidat. L'essorage consiste à éliminer mécaniquement la plus grande partie du solvant. Il est souvent confondu avec un séchage à l'étuve. Beaucoup de candidats «essorent» directement leur solide entre deux feuilles de papier joseph, ce qui est peu efficace et prend beaucoup de temps.

Utilisation du banc Köfler : la plupart des candidats connaissent le principe de la mesure et de l'étalonnage de l'appareil mais beaucoup encore déposent trop de produit sur le banc.

CCM : relativement peu de candidats sont capables d'effectuer une CCM parfaite. Ils oublient souvent de noter le front de solvant, n'entourent pas les taches ou bien notent juste le haut de la tache, déposent des solutions trop concentrées, voire le produit pur (non dissous).

### **Compte rendu**

Les candidats font souvent des erreurs dans le calcul des masses molaires (ils oublient souvent quelques hydrogènes).

La connaissance du principe des techniques de purification est souvent très superficielle. Les candidats sont capables en général (mais pas toujours) de nous faire une description technique des différentes opérations mais ne savent pas ce qui se passe physiquement ou chimiquement.

### **Produit, analyses :**

Les candidats ne semblent pas comprendre qu'ils sont aussi notés sur la quantité de produit rendue.

Les CCM sont peu ou pas interprétées.

Le calcul du rendement pose encore problème.

## **Chimie Générale**

**Remarques générales :** il existe comme l'année dernière une assez grande hétérogénéité entre les étudiants dans leur aptitude et leur précision à manipuler. **Néanmoins, les examinateurs s'accordent cette année pour dire que le niveau de soin apporté aux manipulations est supérieur à celui de l'année dernière.**

Au niveau manipulation, on constate cependant un certain nombre d'erreurs récurrentes :

- beaucoup de candidats ne lisent pas le texte suffisamment avant d'entreprendre les manipulations, ce qui les pénalise dans leur organisation et ils doivent parfois recommencer.
- dans l'ensemble, les candidats ne refont pas les dosages, alors que pour nombre de manipulations, ils sont notés sur la précision de leurs mesures.
- certains étudiants se montrent mal à l'aise avec la verrerie et choisissent rarement la pipette adaptée au volume à prélever.
- la grande majorité des candidats ne veille pas à la présence de bulles dans les pointes de burettes. On note aussi un manque de précision dans les traits de jauge. Les électrodes ou la cellule conductimétrique sont, d'autre part, rarement rincées ou essuyées.
- les étudiants ignorent pour certains le fonctionnement d'une électrode.

Dans l'ensemble, les réponses aux questions ne sont pas assez précises. Les questions de cinétique et sur les équilibres de précipitation sont en général relativement bien traitées. L'évolution de la conductivité en fonction du volume du réactif titrant est en général bien tracée pour la plupart des dosages.

### **a) pHmétrie**

Les étudiants savent manipuler et ne sont pas perdus devant le matériel. Ils étalonnent le pH mètre sans problèmes et utilisent le matériel adéquat. Ils respectent les conditions de sécurité (lunette et gants). Il a été constaté, sur ce point, un progrès par rapport à l'année dernière. La seule chose qui est parfois inconnue est la pro-pipette. Il faut cependant noter beaucoup d'hétérogénéité entre les candidats : certains d'entre eux maîtrisent très bien les notions de pH-métrie mais d'autres sont perdus. Ils ne connaissent pas la notion de reproductibilité et ont du mal à refaire un dosage même si les valeurs de volume équivalent ne sont pas cohérentes. Deux dosages peuvent être différents d'un millilitre sans qu'ils songent à refaire un troisième dosage.

La notion de tampon en pH-mètre n'est pas bien connue. Ils ne savent pas de quoi sont constituées ces solutions.

Néanmoins, de manière globale quand ils travaillent, ils sont soigneux et méticuleux. L'utilisation du matériel est adéquate et les dosages sont assez précis.

### **b) Argentimétrie**

En ce qui concerne les manipulations portant sur l'argentimétrie, les mêmes problèmes rencontrés les années passées persistent : le calcul de solubilité est rarement mené à son terme car les candidats ne pensent pas à réaliser l'hypothèse simplificatrice ; l'analyse du diagramme pS-pCl pose de sérieux problèmes également. Ces problèmes sont peut être dus à un manque de recul des candidats qui reçoivent un enseignement trop théorique. De ce fait, la mise en pratique des compétences n'est pas optimale.

La préparation des solutions n'est pas rigoureuse. Les dosages sont effectués trop rapidement et souvent les points de mesure sont pris tous les 0,5 mL. En potentiométrie, tous les candidats n'arrivent pas à trouver la nature du sel. Les réponses aux questions théoriques sont insuffisantes et trop peu justifiées.

Les questions, relatives au dosage potentiométrique d'un halogénure alcalin par précipitation, ne sont généralement pas ou mal traitées. Rares sont les candidats proposant d'utiliser une électrode d'argent. Beaucoup de candidats ont des difficultés avec la relation entre constante de précipitation et solubilité.

### **c) Cinétique/oxydo réduction**

Pour certains étudiants, l'objectif du travail n'est pas compris et il n'y a pas d'exploitation finale des données. En revanche, des points sont opportunément glanés par des réponses justes dans les questions de préparation à la manipulation.

Le questionnaire et les questions orales font l'objet de réponses de qualité très variable : certains étudiants donnent des réponses très complètes sur les domaines d'application de grandes familles de réactions chimiques mais d'autres sont incapables de mentionner un exemple d'acide fort ou d'acide faible. Certaines erreurs récurrentes montrent une confusion entre loi de vitesse et constante de vitesse, ainsi qu'une mauvaise connaissance des définitions des vitesses de disparition et de formation des

réactants et des produits. Par conséquent, les candidats donnent des valeurs numériques de vitesses négatives. On a également noté particulièrement cette année une confusion chez les candidats entre explications thermodynamiques et cinétiques (réponse sur le déplacement d'un équilibre pour une réponse attendue sur la modification d'une cinétique).

Les candidats manipulent correctement mais on retrouve - dans l'appréciation de la manipulation - des erreurs dans le choix de la verrerie, dans la précision des prélèvements, ou des erreurs dues à une mauvaise compréhension de l'objectif du travail pratique (démarrage simultané de cinétiques !). Trop peu de candidats rincent leur matériel avec la solution à prélever et utilisent souvent des pipettes non sèches (problème de la dilution de la solution prélevée). Ils sont quelquefois peu soigneux avec les pro-pipettes ce qui entraîne des risques de pollution. Les dosages colorimétriques sont généralement correctement effectués.

La plupart des candidats ont de bonnes notions de cinétique chimique. Ils font en revanche des erreurs sur les unités des constantes de vitesse. Les notions d'oxydo-réduction sont bien comprises. Quelques erreurs sont commises dans la détermination des degrés d'oxydation.

#### **d) Spectrophotométrie**

Les candidats manipulent correctement mais très peu rincent leur matériel avec la solution à prélever. Un faible pourcentage de candidats prélèvent directement dans les flacons fournis. Ils ont pour la plupart de bonnes notions de cinétique chimique. On constate en revanche des erreurs concernant les unités des constantes de vitesse. La notion d'absorbance est bien connue des candidats. L'utilisation des cuves lors du passage de solutions étalons n'est pas correctement réalisée. Au lieu de rincer la cuve à l'eau distillée et donc d'utiliser des cuves pas sèches, il serait préférable de rincer la cuve 2 fois avec la solution à analyser et ce en allant de la moins vers la plus concentrée. Méconnaissance de l'expression de Beer-Lambert. En général, les candidats ne retiennent que la proportionnalité entre l'absorbance et la concentration. Pour la plupart, ils savent que l'absorbance est additive mais oublient les facteurs de pondération (effet de dilution). De plus, ils se perdent dans l'expression analytique de la loi de Beer-Lambert et n'arrivent pas à substituer les absorbances de chaque composé à leur valeur (connue).

#### **e) Conductimétrie**

Les règles de sécurité ne sont pas respectées par tous les candidats qui sont encore nombreux à ne pas avoir le réflexe de mettre des lunettes, par exemple. Les coefficients stœchiométriques posent beaucoup de problèmes aux candidats lors de l'établissement des bilans de matière. Pour les calculs de concentrations, la plupart des candidats confondent le volume total de la solution et le volume de la solution à doser. De plus en plus de candidats confondent les logarithmes décimaux et les logarithmes népériens. Certains candidats rendent toujours des applications numériques fausses alors que des calculatrices simples d'utilisation sont fournies par le concours. La notion de précision pour un dosage

est quelque chose de floue, surtout pour les pesées. La conductimétrie est une partie du programme mal assimilée par beaucoup de candidats. Peu de candidats refont leur dosage alors qu'ils sont informés de l'importance de la précision des mesures dans la note.

#### **f) Complexation**

Les candidats confondent la réaction de précipitation et celle de complexation. La plupart des candidats ne comprennent pas le principe de la compétition entre les réactions de complexation lors du dosage des ions  $Pb^{2+}$  par l'EDTA. Ils sont persuadés que l'orangé de xylénol (indicateur coloré) réagit avec l'excès d'EDTA une fois l'équivalence atteinte. Les étudiants ont également beaucoup de difficultés à proposer des méthodes adaptées au dosage des espèces étudiées lors de ces TP. Ils ont également du mal à expliquer le principe de fonctionnement de ces méthodes. Il est gênant qu'un futur ingénieur soit incapable de comprendre le fonctionnement des techniques analytiques pour juger l'adéquation de la technique ainsi que la fiabilité du résultat obtenu.